

**ORGANOTETRASILOXANE AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP11335462  
Publication date: 1999-12-07  
Inventor(s): OKAWA SUNAO  
Applicant(s): DOW CORNING TORAY SILICONE CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11335462  
Application Number: JP19980159947 19980525  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G77/26; C08G77/06  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a new organotetrasiloxane useful as a modifier, etc., capable of imparting hydrophilicity to an organosilicon compound due to its rich hydrophilicity and easy reactivity with silanol groups by introducing an acyloxy and a carboxamide groups into both terminals of the molecular chain.

**SOLUTION:** This compound is represented by formula I [R<1> is a (substituted) monovalent hydrocarbon group; R<2> is H or a monovalent hydrocarbon group; R<3> is a bivalent organic group; R<4> is a monovalent hydrocarbon group], e.g. N-[3-((acetoxymethylsiloxy)dimethylsiloxy)dimethylsiloxy]-dimethylsilyl)-2-methylpropyl]-N-methylacetamide. The compound represented by formula I is obtained by carrying out a ring opening reaction of a compound represented by formula II with a compound represented by formula III in the presence of an acidic catalyst such as a perfluoroalkanesulfonic acid.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335462

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 77/26

77/06

識別記号

F I

C 0 8 G 77/26

77/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-159947

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月25日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会  
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 大川 直

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
コーニング・シリコン株式会社研究開発  
本部内

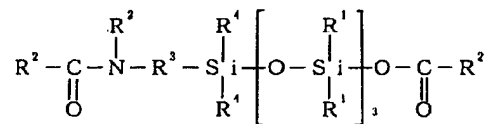
(54) 【発明の名称】 オルガノテトラシロキサンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アシロキシ基とカルボン酸アミド基を有する新規なオルガノテトラシロキサン、およびこのオルガノテトラシロキサンを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式：

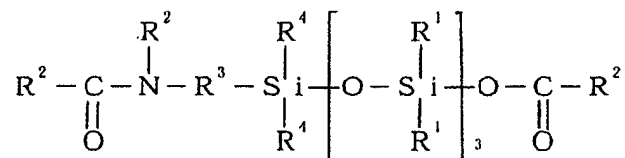
【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基である。)で示されるオルガノテトラシロキサン、および、酸性触媒の存在下に、ヘキサオルガノシクロトリシロキサンをカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させることを特徴とする、上記一般式で示されるオルガノテトラシロキサンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

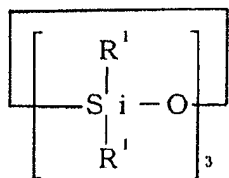
【請求項1】 一般式：



(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基である。)で示されるオルガノテトラシロキサン。

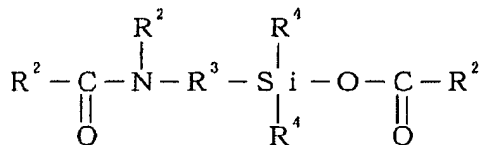
【請求項2】 酸性触媒の存在下に、一般式：

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。)で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンを、一般式：

【化3】



(式中、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基である。)で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させることを特徴とする、請求項1記載のオルガノテトラシロキサンの製造方法。

【請求項3】 酸性触媒がパーフルオルアルカンスルホン酸であることを特徴とする、請求項2記載のオルガノテトラシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【化1】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオルガノテトラシロキサン、およびその製造方法に関し、詳しくは、アシロキシ基とカルボン酸アミド基を有するオルガノテトラシロキサン、およびこのオルガノテトラシロキサンを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アシロキシ基を有するオルガノテトラシロキサンとしては、1-アセトキシ-7-ビニル-オクタメチルシクロテトラシロキサン(特公昭43-9080号公報参照)、1-アセトキシ-ノナメチルテトラシロキサン(European Polymer Journal Vol.17, 413-419, 1981参照)、1-アシロキシ-オクタメチルテトラシロキサン(特開平9-268192号公報参照)等が知られている。

【0003】しかし、アシロキシ基とカルボン酸アミド基を有するオルガノテトラシロキサン、特に、一方の分子鎖末端にアシロキシ基が結合し、他方の分子鎖末端にカルボン酸アミド基が結合しているオルガノテトラシロキサンは知られていなかった。

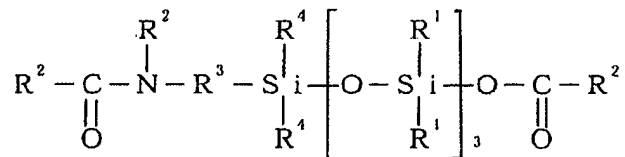
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記課題について鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、アシロキシ基とカルボン酸アミド基を有するオルガノテトラシロキサン、およびこのオルガノテトラシロキサンを効率よく製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のオルガノテトラシロキサンは、一般式：

【化4】

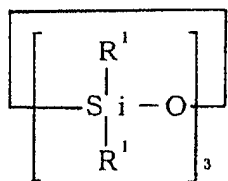


(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水

素基である。)で示される。

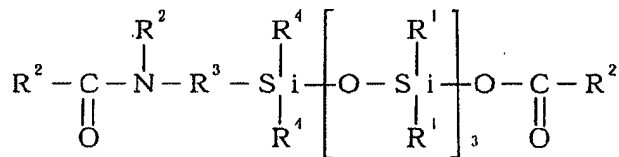
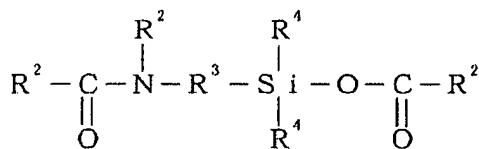
【0006】本発明のオルガノテトラシロキサンの製造方法は、酸性触媒の存在下に、一般式：

【化5】



(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。)で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンを、一般式:

【化6】



で示される化合物である。上式中のR<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基;ビニル基、アリル基、メタアリル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基;フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基;ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基;トリフルオロプロピル基、ノナフルオロヘキシル基、クロロプロピル基、クロロメチルフェネチル基等のハロゲン化一価炭化水素基が例示される。本発明のオルガノテトラシロキサンにおいては、その製造の容易さ、および経済性の点から、R<sup>1</sup>はメチル基、トリフルオロプロピル基であることが好ましい。また、上式中のR<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>の一価炭化水素基としては、前記R<sup>1</sup>と同様の一価炭化水素基が例示される。本発明のオルガノテトラシロキサンにおいては、その製造の容易さ、および経済性の点から、R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基、ビニル基、メタアリル基であることが好ましい。また、上式中のR<sup>3</sup>は二価有機基であり、エチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、2-メチルプロピレン基、ヘキシレン基等のアルキレン基;エチレンオキシプロピレン基、エチレンオキシエチレン基等のアルキレンオキシアルキレン基;フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基;メチレンフェニレン基、メチレンフェニレンメチレン基等のアルキレンアリーレン基もしくはアルキレンアリーレンアルキレン基が例示される。本発明のオルガノテトラシロキサンにおいては、その製造の容易さ、および経済性の点から、R<sup>3</sup>はアルキレン基であることが好まし

(式中、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基である。)で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明のオルガノテトラシロキサンを詳細に説明する。本発明のオルガノテトラシロキサンはアシロキシ基とカルボン酸アミド基を有する、一般式:

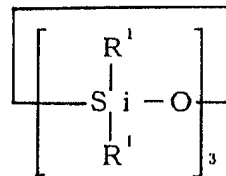
【化7】

く、特に、プロピレン基、2-メチルプロピレン基であることが好ましい。また、上式中のR<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基であり、前記R<sup>1</sup>と同様の一価炭化水素基が例示される。

【0008】このような本発明のオルガノテトラシロキサンは、一方の分子鎖末端にシラノール基と容易に反応し得るアシロキシ基が結合し、他方の分子鎖末端に親水性に富んだカルボン酸アミド基が結合しており、シラノール基含有有機ケイ素化合物ないしは有機ケイ素ポリマーと容易に反応するので、この有機ケイ素化合物ないしは有機ケイ素ポリマーに親水性を付与するための改質剤として有用である。また、本発明のオルガノテトラシロキサンは、温和な条件下で加水分解することができるので、一方の分子鎖末端にシラノール基が結合し、他方の分子鎖末端にカルボン酸アミド基が結合したオルガノテトラシロキサンを製造するための原料としても有用である。

【0009】次に、本発明のオルガノテトラシロキサンの製造方法を詳細に説明する。本発明の製造方法は、酸性触媒の存在下に、一般式:

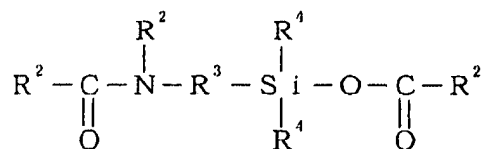
【化8】



(式中、R<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。)で示されるヘキサオルガ

ノシクロトリシロキサンを、一般式：

【化9】



(式中、R<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、R<sup>3</sup>は二価有機基であり、R<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基である。)で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させることを特徴とする。

【0010】上記一般式で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンは、これが開環反応して上記のオルガノテトラシロキサンを製造するための原料である。上式中のR<sup>1</sup>は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。本発明の製造方法においては、原料の入手の容易さ、および経済性の点から、R<sup>1</sup>はメチル基、トリフルオロプロピル基であることが好ましい。このようなヘキサオルガノシクロトリシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリス(トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサンが例示される。

【0011】また、上記一般式で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランは、上記一般式で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンを開環反応して、その分子鎖末端を封鎖するための原料である。上式中のR<sup>2</sup>は同じか、または異なる水素原子もしくは一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。本発明の製造方法においては、その製造の容易さ、および経済性の点から、R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基、ビニル基、メタリル基であることが好ましい。また、上式中のR<sup>3</sup>は二価有機基であり、前記と同様の基が例示される。本発明の製造方法においては、その製造の容易さ、および経済性の点から、R<sup>3</sup>はアルキレン基であることが好ましく、特に、プロピレン基、2-メチルプロピレン基であることが好ましい。また、上式中のR<sup>4</sup>は同じか、または異なる一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

【0012】このようなカルボン酸アミド基含有アシロキシシランの製造方法は公知であり、例えば、環状シリルアミンを無水酢酸と反応させることによりアセトアミド基含有アセトキシシランを調製する方法(Journal of Organometallic Chemistry, 36, 21, 3120-3126(1971)参照)、環状シリルアミンを酸塩化物と反応させて調製した酸アミド基含有

ハロゲンシランを、さらに酢酸ナトリウムと反応させることによりアセトアミド基含有アセトキシシランを調製する方法(特開平6-25265号公報参照)が挙げられる。

【0013】本発明の製造方法は、酸性触媒の存在下に、上記一般式で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンを上記一般式で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させることを特徴とする。この酸性触媒としては、塩酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トルフルオロメタンスルホン酸等のプロトン酸；塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタン等のルイス酸が例示され、反応の転化率を向上させるためには、好ましくは強酸であり、より好ましくは塩酸またはパーフルオロアルカンスルホン酸であり、さらに好ましくはパーフルオロアルカンスルホン酸であり、特に好ましくは、トルフルオロメタンスルホン酸である。この酸性触媒として強酸を用いる場合には、シロキサン結合のランダムな再配列反応等の副反応を抑制するため、目的反応を起こすに足る微量の酸性触媒を添加することが好ましい。この酸性触媒の好ましい添加量は、その触媒の酸性度、上記一般式で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサン中のR<sup>1</sup>の種類、上記一般式で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシラン中のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>の種類によっても変わるので一概には言えないが、この酸性触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いる場合には、通常は1%以下の添加量で十分な反応速度が得られる。

【0014】これらの酸性触媒の存在下で、上記一般式で示されるヘキサオルガノシクロトリシロキサンを上記一般式で示されるカルボン酸アミド基含有アシロキシシランにより開環反応させる際には、このアシロキシシランをヘキサオルガノシクロトリシロキサンに対して等モル以上用いることが好ましく、特に、1~1.5倍モルの範囲内で用いることが好ましい。

【0015】本発明の製造方法において、有機溶剤を使用することは任意であり、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤が例示される。

【0016】本発明の製造方法における反応は、室温でも行うことができるが、十分な反応速度を得るために、加熱して行うこともできる。この反応温度は30℃~150℃の範囲内であることが好ましく、シロキサン結合のランダムな再配列反応等の副反応を抑制するため、特に、30~100℃の範囲内で行うことが好ましい。

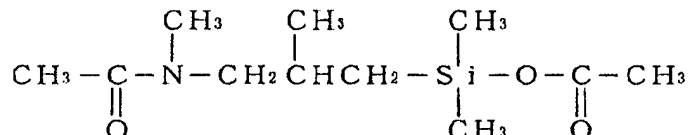
【0017】この開環反応の停止は、酸性触媒をトリエチルアミン、ジエチルアミン、ヘキサメチルジシラザン等で中和することにより達成される。このようにして調製された反応混合物から低沸点物を加熱減圧留去することにより、目的のオルガノテトラシロキサンを主成分とするオルガノポリシロキサン混合物を得ることができ

る。本発明の製造方法では、必要に応じて蒸留精製することにより、オルガノテトラシロキサンを精製することができる。

【0018】

【実施例】本発明のオルガノテトラシロキサン、およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。

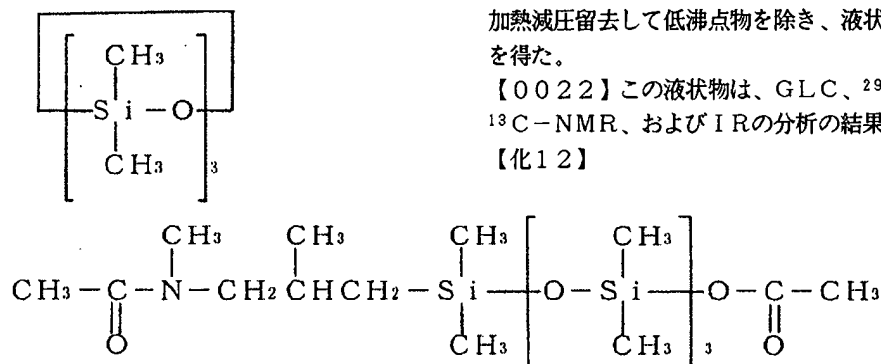
【0019】[参考例] 攪拌装置付きのフラスコに、無水酢酸35.7g(350mmol)を投入し、窒素雰囲気下、氷水冷しながら、1, 2, 2, 4-テトラメチル-



で示されるN-(3-アセトキシジメチルシリル)-2-メチルプロピル-N-メチルアセトアミドであることが確認され、その純度が98.3%であることがわかった。

【0021】[実施例1] 攪拌装置付きのフラスコに、参考例で調製したN-(3-アセトキシジメチルシリル)-2-メチルプロピル-N-メチルアセトアミド70g(285.7mmol)、式:

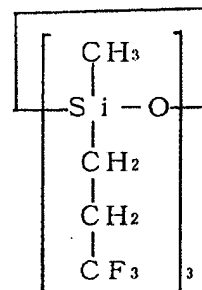
【化11】



で示されるオルガノテトラシロキサンを主成分とする混合物であり、その純度が81%であることがわかった。

【0023】[実施例2] 攪拌装置付きのフラスコに、参考例で調製したN-(3-アセトキシジメチルシリル)-2-メチルプロピル-N-メチルアセトアミド50g(204mmol)、式:

【化13】



1-アザ-2-シラシクロペンタン50g(350mmol)を30分かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で30分間攪拌して、減圧蒸留することにより、112~135°C/1mmHgの留分74.5g(収率84%)を得た。

【0020】この留分は、 $^{29}\text{Si}$ -核磁気共鳴分析(以下、NMR)、 $^{13}\text{C}$ -NMR、および赤外吸光分析(以下、IR)の分析の結果、式:

【化10】

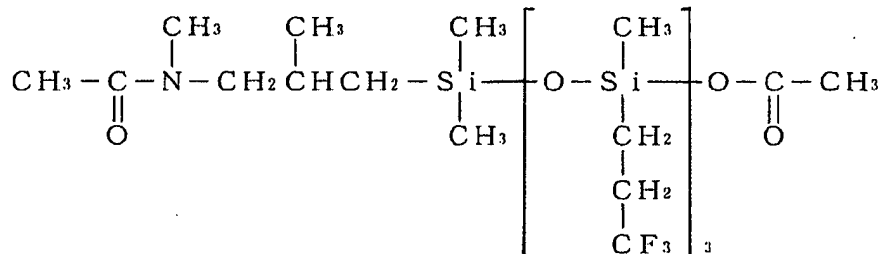
で示されるヘキサメチルシクロトリシロキサン69.8g(314.3mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸0.56g(3.7mmol)、およびn-ヘキサン70mLを投入し、窒素雰囲気下、55~60°Cで4.5時間加熱攪拌した。途中、反応混合物をサンプリングして、これをガスクロマトグラフィー(以下、GLC)により分析して、原料のアセトキシシランのピークがほとんど消失した時点まで反応終了とし、ヘキサメチルジシラザン1.2g(7.5mmol)を投入して、反応を停止させた。その後、加熱減圧留去して低沸点物を除き、液状物129.4gを得た。

【0022】この液状物は、GLC、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、およびIRの分析の結果から、式:

【化12】

で示される1, 3, 5-トリス(トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン95g(204mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸0.48g(3.2mmol)を投入し、窒素雰囲気下、60~90°Cで6時間加熱攪拌した。途中、反応混合物をサンプリングして、GLCにより分析して、原料のアセトキシシラ

ンのピークがほとんど消失したときを反応終了とし、ヘキサメチルジシラザン1.2g(7.5mmol)を投入して反応を停止させた。加熱減圧留去して低沸点物を除き、液状物139.8gを得た。



で示されるオルガノテトラシロキサンを主成分とする混合物であり、その純度は62%であることがわかった。

【0025】〔応用例〕攪拌装置付きのフラスコにトルエン60ml、炭酸水素ナトリウム29.7g(354mmol)、および水100mlを投入し、窒素雰囲気下、水冷および攪拌しながら、実施例1で調製したオルガノテトラシロキサンを主成分とする混合物110gを45分間かけてゆっくり滴下した。次いで、トリエチルアミン1.2gを添加し、30℃で1時間攪拌した。途中、反応混合物から有機層をサンプリングして、GLCにより分析

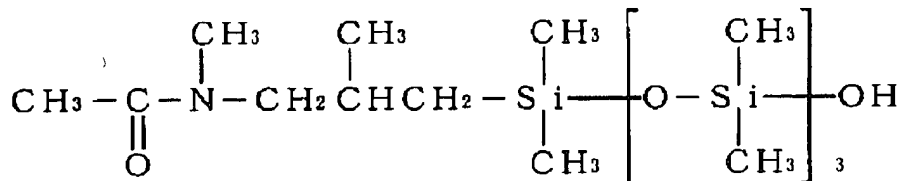
【0024】この液状物は、GLC、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、およびIRの分析の結果から、式：

【化14】

することにより、原料の上記アセトアミド基含有1-アセトキシテトラシロキサンのピークが消失したときを反応終了とし、静置して相分離させ、下層の水層を廃棄した。ついで上層であるトルエン層にn-ヘキサン100mlを添加し、3回水洗した。静置して相分離させ、下層である水層を廃棄し、上層であるトルエン層から低沸点物を加熱減圧留去して、液状物93.5gを得た。

【0026】この液状物は、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、IRによる分析の結果、式：

【化15】



で示されるアセトアミド基含有1-ヒドロキシテトラシロキサンを主成分とする混合物であり、その純度は78.9%であることがわかった。

【0027】

【発明の効果】本発明のオルガノテトラシロキサンはアシロキシ基とカルボン酸アミド基を有する新規な化合物であり、本発明の製造方法は、このような新規なオルガ

ノテトラシロキサンを効率よく製造できるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

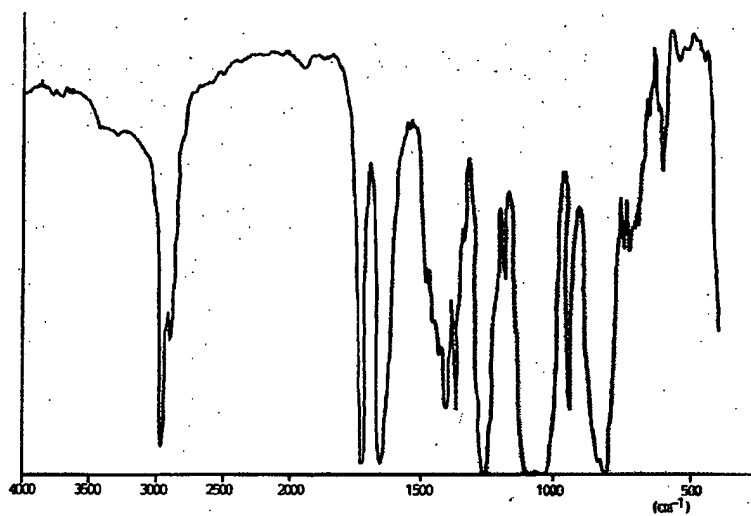
【図1】 図1は、実施例1で調製したオルガノテトラシロキサンのIRチャートである。

【図2】 図2は、実施例2で調製したオルガノテトラシロキサンのIRチャートである。

(7)

特開平11-335462

【図1】



【図2】

